PROPRIEDADES VARISTORAS DE COMPOSTOS A BASE DE CCTO

Alisson Taborda de Andrade Paes (PIBIC/CNPq/FA/UEPG), Edson Cezar Grzebielucka, André Vitor Chaves de Andrade, Eder Carlos Ferreira de Souza, Lucas Lion Kozlinskei, Sandra Regina Masetto Antunes (Orientador)
e-mail: alissonpaes57@gmail.com, e-mail do orientador: sandrareg@uepg.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química, Química Inorgânica, Físico-Química Inorgânica

Palavras-chave: Titanato de cálcio e cobre, Coeficiente de não linearidade, Propriedades elétricas.

Resumo

Compostos a base do titanato de cálcio e cobre de fórmula $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), tem um grande potencial tecnológico devido suas propriedades elétricas, podendo ser utilizados em circuitos eletrônicos como capacitores e varistores. Neste projeto estudou-se o comportamento elétrico de um material cerâmico de CCTO, preparado por mistura de óxidos, calcinado e sinterizado em diversas temperaturas e tempos, visando sua aplicação como varistor de baixa tensão. Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios x (DRX), onde se observou a formação da fase CCTO. As medidas elétricas em corrente contínua apresentaram um comportamento não-linear entre corrente e tensão, além de baixa corrente de fuga, caracterizando um possível uso como varistor.

Introdução

Com o surgimento de aparelhos eletrônicos cada vez mais sensíveis há necesidade de proteção contra pequenas variações de corrente e tensão. Varistores são componentes que fazem essa proteção de circuitos devido a seu comportamento não-ôhmico e baixa corrente de fuga, além de uma grande capacidade de absorção de energia [1]. Eles podem ser materiais cerâmicos densos, caracterizados por uma resistência elétrica que diminui com o aumento do potencial aplicado, ou seja, são materiais que não obedecem a lei de Ohm:

$$J=E/R \qquad (1)$$

Onde E é o campo elétrico aplicado, J é a corrente que passa pelo circuito e R é a resistência do material. Para os varistores a equação é modificada pelo fato que a corrente não varia linearmente com a tensão aplicado, resultando:

$$J=(E/R)^{\alpha} \qquad (2)$$

Em que C é uma constante chamada de resistência não-ôhmica e α é chamado de coeficiente de não-linearidade. Quanto maior o valor de α, mais rápida é a resposta a uma sobretensão, ou seja, melhor é o varistor. Outros parâmetros que são importantes para caracterizar um varistor são o campo elétrico de ruptura (E_b), sendo a energia necessária para que os elétrons ultrapassem o valor energético médio das barreiras de potencial presentes na região de contorno de grão do material e a corrente de fuga (I_f), sendo a corrente gerada pelos elétrons capazes de tunelar por estas barreiras, existindo uma pequena passagem de corrente pelo material.

O óxido misto titanato de cálcio e cobre, $CaCu_3Ti_4O_{12}$, ou CCTO, apresenta grande potencial tecnológico devido a sua colossal constante dielétrica (na ordem de

10^5), registrada por Subramanian e colaboradores, e suas propriedades varistoras já conhecidas na literatura [2-3]. Ele possui estrutura cristalina do tipo perovskita, do tipo ABO_3, onde A = Ca e Cu e B=Ti. Sua obtenção é descrita por diversos métodos, sendo o mais comum o de reação em estado solido pela mistura de óxidos, se tratando de um método rápido e barato [4].

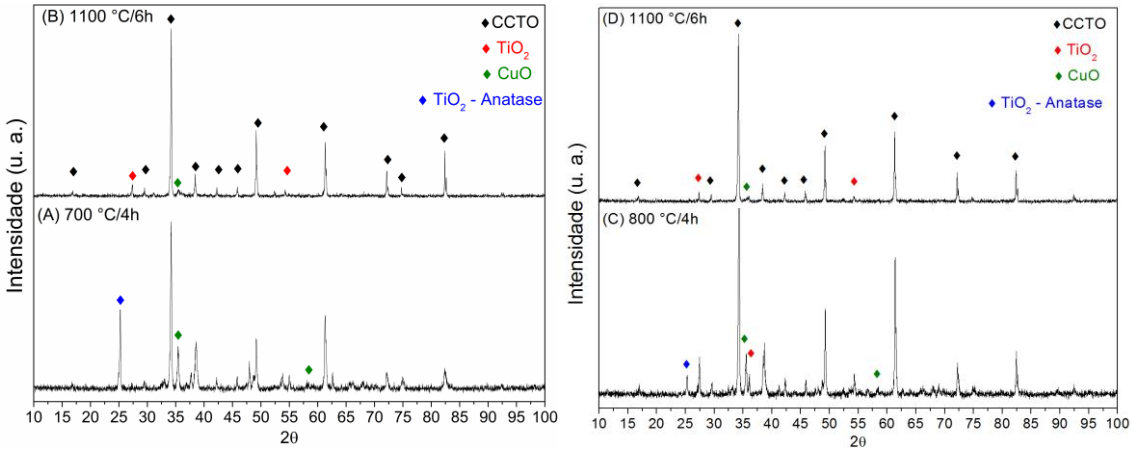
Material e Métodos

O $CaCu_3Ti_4O_{12}$ foi obtido por mistura de óxidos utilizando CaO (P.A., Dinâmica), CuO (P.A., Dinâmica) e TiO_2 (P.A., J.T. Baker) na proporção catiônica 1:3:4 mol. Esta mistura foi preparada via úmida em moinho de rolos. Os pós foram secos em estufa a 100°C por 4 horas e granulados em peneira 80 mesh. Eles foram calcinados no intervalo de temperatura de 700°C a 800°C, por 4 horas. Posteriormente, foram conformados, em formato de pastilha, por prensagem uniaxial a 325 MPa e então tratados termicamente a 1100°C em tempos de 2 h e 6 h. Foram realizadas medidas de porosidade aparente e volume de poros pelo método de empuxo. A caracterização das fases presentes no material foi realizada por difração de raios x (DRX). Para a caracterização elétrica, em corrente contínua, as amostras foram lixadas em ambas as faces nas quais foram depositados eletrodos de prata. As morfologias das amostras, após polimento e tratamento térmico, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O coeficiente α foi calculado por regressão linear de ln J x ln E, para valores de densidade de corrente entre 1 e 10 mA cm^{-2}. A tensão de ruptura foi calculada para o valor de 1 mA cm^{-2}. O valor de corrente de fuga foi calculado em 0,7 E_b.

Resultados e Discussão

O CCTO produzido pelo método da mistura de óxidos, após a calcinação, apresentou um aspecto amarronzado, sendo suas fases determinadas por difratometria de raios x, Figura 1.

Figura 1 – Difratogramas de DRX da amostra **(A)** calcinada a 700°C por 4 h, **(B)** sinterizada do pó calcinado a 700°C **(C)** calcinada a 800°C e **(D)** sinterizada do respectivo pó

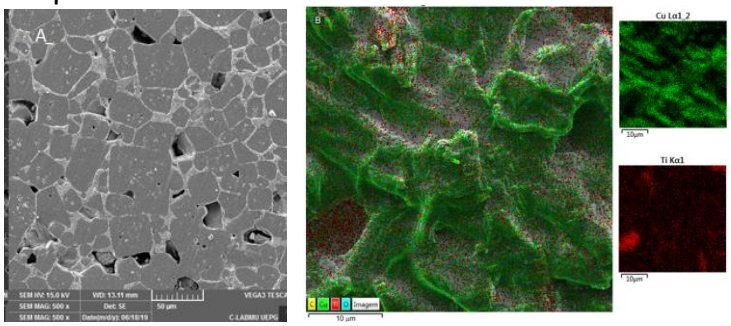


Fonte: O autor.

Pela análise dos difratogramas (Figura1), nota-se a presença da fase desejada de CCTO. Entretanto, observa-se também a presença de fases secundárias de dióxido

de titânio e óxido de cobre. Em todas as amostras foram observadas as mesmas fases, notando o desaparecimento da fase anatase durante a etapa de sinterização além de uma melhor definição dos picos. O EDS corrobora com os resultados obtidos por DRX, Figura 2 B.

Figura 2 - Imagens da amostra do sistema $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) sinterizada a 1100°C por 6 h após calcinação a 700°C por 4 h: **(A)** obtidas por MEV e **(B)** mapeamento obtido por EDS .

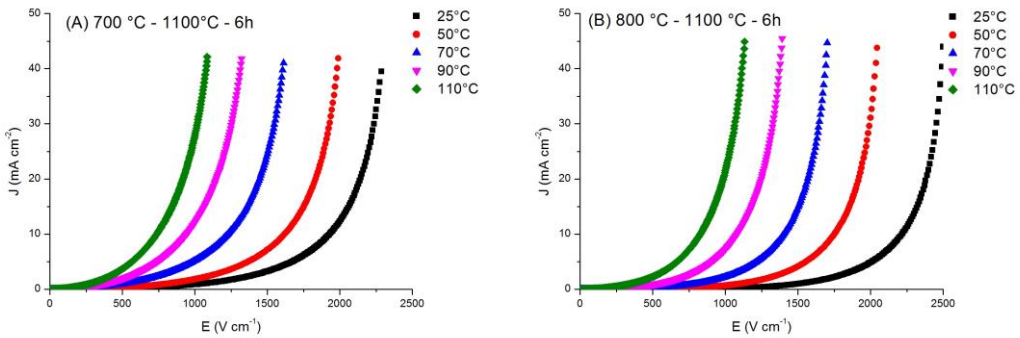


Fonte: O autor.

Analisando a imagem mostrada na Figura 2 A observa-se a presença de material segregado na superfície, óxido de cobre, conforme indica a imagem de mapeamento Figura 2B e os difratogramas de raios X, provavelmente, devido à formação de fase líquida na etapa de sinterização. Verificou-se também a presença de uma pequena quantidade de poros, abaixo de 5%, de acordo com a medida de porosidade aparente pelo método de empuxo, ou seja, elevada densificação.

Um dos fatores importantes para material com característica varistora é a sua densidade, presença ou não de poros. A alta porosidade afeta drasticamente a propriedade elétrica do material, uma vez que esta depende da formação da barreira de potencial entre os grãos e seus contornos. Na Figura 3 são mostrados os resultados da caracterização elétrica dos materiais obtidos.

Figura 3 - Curvas da corrente em função do campo elétrico em diferentes temperaturas das amostras: **(A)** calcinada a 700°C e sinterizada a 1100°C por 6 h e **(B)** calcinada a 800°C e sinterizada a 1100°C por 6 h.



Fonte: O autor.

Na Figura 3 nota-se um decréscimo de E_b dado o aumento da temperatura. A energia térmica fornecida aos elétrons foi suficiente para ultrapassagem da barreira de potencial no contorno de grão, fazendo com que o material se tornasse condutor em um valor de campo elétrico cada vez menor. Os valores de coeficiente de não

linearidade (α), campo elétrico ruptura (Eb) e corrente de fuga (I_f) foram determinados a partir dos resultados apresentados na Figura 2 e são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Coeficiente de não-linearidade (α), tensão de ruptura (E_b) e corrente de fuga (I_f) das amostras à 25° C.

Amostra	α	E_b (Vcm^{-1})	I_f ($mAcm^{-2}$)
800°C-1100°C-6h	5,49	1505,0	0,19
800°C-1100°C-2h	4,87	1491,6	0,28
700°C-1100°C-6h	3,78	1047,0	0,37
700°C-1100°C-2h	2,54	789,5	0,50

Fonte: O Autor.

Conclusões

As condições de processamento utilizadas neste trabalho produziram pastilhas cerâmicas densas de CCTO. A temperatura de calcinação e tempo de sinterização mostraram-se impactar significativamente nos valores do coeficiente α, Eb e I_f. Os resultados de medidas elétricas indicam que os materiais produzidos apresentam comportamento não-ôhmico.

Agradecimentos

CAPES Clabmu CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná

Referências

[1] Takada M, Yoshikado S. Effect of thermal annealing on electrical degradation characteristics of Sb–Bi–Mn–Co-added ZnO varistors.p.531–8. **J. E. C. Soc.** 2010.

[2] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A. Sleight, High dielectric constant in $ACaCu_3Ti_4O_{12}$ and A $CaCu_3Ti_4O_{12}$ phases. J. **S.S.C.** 151(2), 323–325, 2000. doi:10. 1006/jssc.2000.8703.

[3] HUANG, Xinhua; JIANG, Yong; WU, Kan. CCTO Giant Dielectric Ceramic Prepared by Reaction Sintering. **P.E.**, v. 102, p.468-474, 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.191.

[4] AHMADIPOUR, Mohsen; AIN, Mohd Fadzil; AHMAD, Zainal Arifin. A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application. **N.L.** [v. 8, n. 4, p.291-311, 2016. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s40820-016-0089-1.